

PCT/JP2004/012112

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

14.12.2004

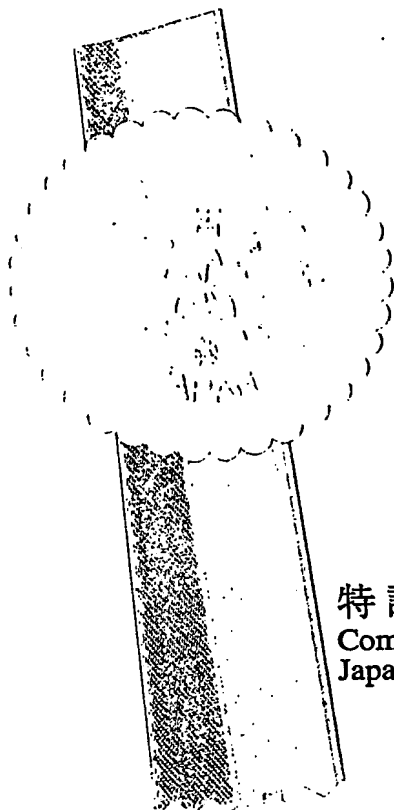
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 1 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 9 4 4 3 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 9 4 4 3 9]

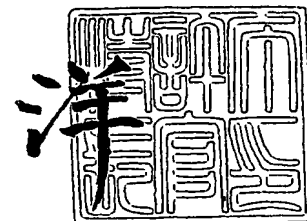
出 願 人 三 菱 製 紙 株 式 会 社
Applicant(s):



特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2 0 0 5 年 1 月 2 7 日

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 0 3 2 6 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 02P3123-01
【提出日】 平成15年11月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B41M 5/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内
 【氏名】 新井 克明
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内
 【氏名】 横田 泰朗
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内
 【氏名】 渡邊 宏明
【特許出願人】
 【識別番号】 000005980
 【氏名又は名称】 三菱製紙株式会社
 【代表者】 佐藤 健
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005289
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

透気性紙支持体の少なくとも一方の面に、平均二次粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下の顔料を含有する顔料層、気相法シリカおよび／または平均二次粒子径が $500\ \text{nm}$ 以下になるまで粉碎された湿式法シリカを含有する第一のインク受理層、およびアルミナ水和物を含有する第二のインク受理層を順次積層したことを特徴とするインクジェット記録材料。

【請求項 2】

前記気相法シリカまたは湿式法シリカの BET 法による比表面積が、前記アルミナ水和物の BET 法による比表面積よりも小さい請求項 1 記載のインクジェット記録材料。

【請求項 3】

インク受理層の少なくとも 1 層がさらにホウ酸またはホウ酸塩を含有する請求項 1 記載のインクジェット記録材料。

【請求項 4】

インク受理層の少なくとも 1 層がさらに塩基性ポリ水酸化アルミニウムを含有する請求項 1 記載のインクジェット記録材料。

【請求項 5】

該インクジェット記録材料の JIS P 8142 で規定される 75 度鏡面光沢度が 55 % 以上 80 % 以下である請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のインクジェット記録材料。

【書類名】 明細書**【発明の名称】 インクジェット記録材料****【技術分野】****【0001】**

本発明は、インクジェット記録方式を利用したプリンターやプロッターに使用されるインクジェット記録材料、特に顔料インクに適したインクジェット記録材料に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

近年、インクジェットプリンターやプロッターの目ざましい進歩により、フルカラーでしかも高精細な画像が容易に得られるようになってきた。

【0003】

インクジェット記録方式は、種々の作動原理によりインクの微小液滴を飛翔させて紙等の記録材料に付着させ、画像・文字等の記録を行うものである。インクジェットプリンターやプロッターはコンピューターにより作成した文字や各種図形等の画像情報のハードコピー作成装置として、種々の用途に於いて近年急速に普及している。特に多色インクジェット方式により形成されるカラー画像は製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画に比較しても遜色のない記録を得ることが可能であり、更に作成部数が少ない用途に於いては、印刷技術や写真技術によるよりも安価で済むことから広く応用されつつある。

【0004】

さらに、用途の多様化に伴い、大判のポスターやPOPアート、製図用途に使用されることが多くなってきている。これら用途ではインクジェットの高鮮鋭性を活かす、色彩性も優れていることから、良好な画像を得ることが可能であり、宣伝効果が大きいものとなる。これらへの適用はパーソナルコンピュータレベルで、鮮鋭性や色彩性といった画像再現性や色再現性に優れた画像を簡単に得ることが可能であるためであり、インクジェット記録材料を多用する理由ともなっている。

【0005】

これらインクジェット記録装置の高性能化や用途の多様化により、インクジェット記録に対するニーズは高まっており、その結果記録装置或いはインクジェット記録材料に求められる特性も要求もかなり高度になってきている。例えば、大判ポスターやPOPアート、また写真画像を出力する用途の場合、その用途が屋内外の展示や個人の記録保存といったものであるため、従来以上に画像の耐候性、画像保存性が求められるようになってきている。このような要望に対し、インク及びインクジェット記録材料の改良が進んでおり、従来よりはかなり良好な保存性が得られるようになってきている。しかしながら、特に耐光性に関しては未だ銀塩写真のレベルには到達しておらず、要求が満たされていないのが現状である。

【0006】

このような要求を満たすために、最近では顔料タイプのインクが使用されるようになってきている。顔料インクは光劣化も少なく、水によって再溶解しないため、染料タイプのインクよりも耐候性、画像保存性が向上することが知られている。しかし、インク中の色材顔料は染料と異なり溶媒に不溶であるため、インク中の色材顔料を安定に分散させる必要があり、インク中の色材顔料の比率を容易に上げられない。また、染料インクのように着色効率が高くなく、鮮明な発色を得にくい。

【0007】

そのため、インクジェット記録材料に対する要求も必然的に高まってきている。顔料インクの発色性、定着性を高めるために、インク受理層で使用する顔料をアルミナ水和物とすることが提案されている（例えば、特許文献1参照）。この方法で、顔料インクの発色性、定着性は向上するものの、吸収性の高い紙支持体を用いたとしてもインク吸収性が不足する問題が生じていた。

【0008】

また、顔料インクの発色性とインク吸収性を兼ね備えたインクジェット記録材料として、非吸収性支持体上に、気相法シリカ、ホウ酸またはホウ酸塩、ポリビニルアルコールを含有する第一のインク受理層、アルミナまたはアルミナ水和物、ホウ酸またはホウ酸塩、ポリビニルアルコールを含有する第二のインク受理層を順次積層することが提案されている（例えば、特許文献2参照）。この方法で、インク吸収性の向上が見られるものの、依然として不十分なレベルであった。

【0009】

インク吸収性向上を目的に、紙支持体のような透気性、吸収性のある支持体を用い、例えば上記構成のインク受理層を設けることも考えられる。しかしながら、非吸収性支持体では、塗層中のバインダー成分等が支持体中に落ち込むことがないため、塗層のひび割れが発生しなかったものが、紙支持体のような吸収性のある支持体の場合には、インク受理層中のバインダー成分等が紙支持体へ落ち込み、インク受理層表面にひび割れが生じやすくなる。塗層のひび割れは、光沢付与を目的に粒子径が数十～数百nmオーダーの微粒子顔料からなるインク受理層を用いた場合に顕著となる。こうしたひび割れに顔料インクが落ち込むことにより、発色が低下し顔料インク特性が低下するという問題が生じていた。

【特許文献1】特開2002-79748号公報（第2-4頁）

【特許文献2】特開2002-225423号公報（第2-7頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の課題は、インク受理層表面にひび割れを生じさせずに、表面の光沢感が高く、顔料インクの高い吸収性と発色性を兼ね備えたインクジェット記録材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、透気性紙支持体の少なくとも一方の面に、平均二次粒子径 $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下の顔料を含有する顔料層、気相法シリカおよび／または平均二次粒子径が 500nm 以下になるまで粉碎された湿式法シリカを含有する第一のインク受理層、およびアルミナ水和物を含有する第二のインク受理層を順次積層したインクジェット記録材料とすることにより解決した。

【0012】

前記気相法シリカまたは湿式法シリカのBET法による比表面積が、前記アルミナ水和物のBET法による比表面積よりも小さいと好ましい。

【0013】

インク受理層の少なくとも1層がさらにホウ酸またはホウ酸塩を含有すると好ましい。

【0014】

インク受理層の少なくとも1層がさらに塩基性ポリ水酸化アルミニウムを含有すると好ましい。

【0015】

該インクジェット記録材料のJIS P8142で規定される75度鏡面光沢度が55%以上80%以下であるのが好ましい。

【発明の効果】

【0016】

本発明のインクジェット記録材料は、表面の光沢感が高く、インク受理層表面にひび割れがないため、顔料インクのひび割れへの落ち込みがなく、高い吸収性と発色性を兼ね備えることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明のインクジェット記録材料を詳細に説明する。本発明者らは、顔料インク適性を向上させる方法として、顔料インク中の溶媒と色材顔料とを分離し、顔料インク中

の色材顔料をインク受理層表面近傍に分布させ、溶媒分をインク受理層に浸透させることで、高い吸収性と発色性の向上が図られることを見いだした。

【0018】

本発明のインクジェット記録材料は、顔料インク中の色材顔料をインク受理層表面近傍に分布させることにより、顔料インクの発色性を向上させるべく、各インク受理層を設ける際に、塗層のひび割れを極力発生させないようにすることが重要となる。本発明者らは、透気性紙支持体のような、塗液の浸透が起こりやすい支持体に、ひび割れの無いインク受理層を形成する方法について鋭意検討した結果、本発明に至った。

【0019】

本発明でいう顔料インクとは、色材顔料、分散溶媒、その他の添加剤等からなる記録液体であり、特に限定されない。また、分散溶媒は、水および各種有機溶剤のいずれを用いたものでも良い。

【0020】

本発明に係わるインクジェット記録材料は、支持体として透気性紙支持体を用いる。本発明における透気性紙支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等の木材パルプと従来公知の顔料を主成分として、バインダーおよびサイズ剤や定着剤、歩留まり向上剤、カチオン化剤、紙力増強剤等の各種添加剤を1種以上用いて混合し、長網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機等の各種装置で製造された原紙であり、更に原紙に、澱粉、ポリビニルアルコール等でのサイズプレスを施してもよい。

【0021】

本発明のインクジェット記録材料は、透気性紙支持体上に、平均二次粒子径 $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下の顔料を含有する顔料層を設ける。該構成とすることにより、該顔料層上に本発明の第一のインク受理層を設けた際に、該インク受理層塗液中のバインダー成分等の透気性紙支持体への落ち込みが適度に行われ、該インク受理層の塗層のひび割れが発生しにくくなる。本発明において、インク受理層は少なくとも2層から構成されるが、第一のインク受理層を設けた際に塗層がひび割れていると、第一のインク受理層上に第二のインク受理層塗液を塗工した際にも、塗層のひび割れが発生しやすくなる。このため、まずは、第一のインク受理層塗液を塗工した際の、該インク受理層の塗層のひび割れを極力発生させないようにすることが重要となる。

【0022】

本発明の顔料層で用いられる顔料の平均二次粒子径は $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下である。好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $1.2\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下である。尚、本発明でいう平均二次粒子径とは、希薄分散液をコルターカウンター式粒度分布測定装置（アパチャーサイズ $50\mu\text{m}$ ）で測定して得られる。顔料の平均二次粒子径が $1\mu\text{m}$ より小さいと、透気性紙支持体への顔料層中の顔料等の落ち込みが大きく、第一のインク受理層塗液を塗工した際、顔料層が該インク受理層中のバインダー成分等の落ち込みを十分に抑制できなくなり、その結果、該インク受理層の塗層はひび割れしやすくなる。また、顔料の平均二次粒子径が $5\mu\text{m}$ よりも大きいと、顔料層の平滑性が低下するため、顔料層上に本発明に係わるインク受理層を設けたとしても、満足する表面光沢が得られない。また、顔料粒子間の空隙が大きくなりすぎ、顔料層が該インク受理層中のバインダー成分等の落ち込みを十分に抑制できず、その結果、該インク受理層の塗層はひび割れしやすくなる。

【0023】

本発明において、第一のインク受理層塗液の顔料層に対する浸透性を制御し、該インク受理層の塗層のひび割れを抑制するため、透気性紙支持体に平均二次粒子径 $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下の顔料を含有する顔料層を設けた状態におけるJIS P8117で規定される透気度は、30秒以上1000秒以下であることが好ましい。好ましくは50秒以上500秒以下、特に好ましくは100秒以上300秒以下である。

【0024】

本発明の顔料層で使用される顔料としては、公知の白色顔料を1種以上用いることがで

きる。例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムなどの白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。これらのうち、塗層のひび割れ、インク吸収性のバランスから、多孔性無機顔料が好ましく、多孔性合成非晶質シリカ、多孔性炭酸カルシウム、多孔性炭酸マグネシウム、多孔性アルミナ等が挙げられ、特に多孔性合成非晶質シリカが好ましい。

【0025】

顔料層で用いられる平均二次粒子径 $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下の顔料の配合比率は、顔料層で使用される全顔料に対する乾燥固形分比率で50質量%以上である。好ましくは70質量%以上、特に好ましくは85質量%以上である。50質量%より少ないと、塗層のひび割れ抑制という所期の効果が得られない。

【0026】

本発明の顔料層は、さらにバインダーを含有するのが好ましい。バインダーとしては、例えば、酸化澱粉、エーテル化澱粉、リン酸エステル化澱粉などの澱粉誘導体；メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体；ポリビニルアルコール、またはシラノール変性ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール誘導体；カゼイン、ゼラチンおよびそれらの変性物、大豆蛋白、プルラン、アラビアゴム、カラヤゴム、アルブミン等の天然高分子樹脂またはこれらの誘導体、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等のビニルポリマー、アルギン酸、ポリエチレンイミン、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、無水マレイン酸またはその共重合体等の親水性バインダー、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの重合体または共重合体などのアクリル系共重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体ラテックス、ポリウレタン樹脂ラテックス、アルキッド樹脂ラテックス、不飽和ポリエステル樹脂ラテックス、あるいはこれらの各種共重合体のカルボキシ基などの官能基含有単量体による官能基変性共重合体ラテックス等のラテックス系バインダー、メラミン樹脂、尿素樹脂などの熱硬化合成樹脂などの水性接着剤、ポリビニルブチラール等が挙げられ、これらを1種以上使用できる。これらのうち、親水性バインダーおよびラテックス系バインダーを各々1種ずつ以上含有すると、塗層強度、塗層のひび割れの点で好ましい。

【0027】

本発明の顔料層に使用されるバインダーの配合量としては、塗層強度、塗層のひび割れ、インク吸収性の点で、顔料の総和100質量部に対して5～70質量部、好ましくは、10～50質量部である。

【0028】

本発明における顔料層の乾燥塗工量は特に限定されるものではないが、 $3\sim 16\text{ g/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $5\sim 12\text{ g/m}^2$ である。

【0029】

本発明において、透気性紙支持体上に顔料層を設けたシートをそのまま使用し、本発明におけるインク受理層を設けても良いし、顔料層を設けた後、平坦化あるいは透気度をコントロールする目的で、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置を使用したり、公知のキャストコート法を用いて光沢面を形成したりすることができる。

【0030】

以下に本発明に係わるインク受理層について説明する。本発明のインクジェット記録材

料は、上記顔料層上に、気相法シリカおよび／または平均二次粒子径が500nm以下になるまで粉碎された湿式法シリカを含有する第一のインク受理層、およびアルミナ水和物を含有する第二のインク受理層を順次積層して構成される。本発明のインクジェット記録材料の第一のインク受理層は主にインク吸収性を付与するための層であり、第二のインク受理層は主に表面および印字部光沢を付与するための層である。該構成とすることで、インク受理層表面および印字部光沢、インク吸収性を兼ね備え、塗層表面のひび割れがないため顔料インクの発色も良好とすることが可能となる。

【0031】

本発明に係わる第一のインク受理層は、気相法シリカおよび／または平均二次粒子径が500nm以下になるまで粉碎された湿式法シリカを含有する。特に気相法シリカが好ましく使用できる。気相法シリカは乾式法シリカとも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは日本アエロジル(株)からアエロジル、(株)トクヤマからQSタイプとして市販されている。

【0032】

本発明に用いられる気相法シリカの平均一次粒子径は、第一のインク受理層の塗層のひび割れ、表面光沢、顔料インクの発色の点から5nm以上50nm以下が好ましく、より好ましくは、10nm以上40nm以下、特に好ましくは15nm以上30nm以下である。また、BET法による比表面積は、第一のインク受理層の塗層のひび割れ、インク吸収性の点から30m²/g以上300m²/g以下が好ましく、特に好ましくは40m²/g以上150m²/g以下が好ましい。尚、本発明でいう平均一次粒子径とは、微粒子の電子顕微鏡観察により一定面積内に存在する100個の一次粒子各々の投影面積に等しい円の直径を粒子の粒子径として平均粒子径を求めたものであり、本発明で云うBET法とは、気相吸着法による粉体の表面積測定法の一つであり、吸着等温線から1gの試料の持つ総表面積、即ち比表面積を求める方法である。通常吸着気体としては、窒素ガスが多く用いられ、吸着量を被吸着気体の圧、または容積の変化から測定する方法が最も多く用いられている。多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なものは、Brunauer、Emmett、Tellerの式であってBET式と呼ばれ表面積決定に広く用いられている。BET式に基づいて吸着量を求め、吸着分子1個が表面で占める面積を掛けて、表面積が得られる。

【0033】

本発明の第一のインク受容層には、気相法シリカをカチオン性化合物の存在下で、該気相法シリカの平均二次粒子径が600nm以下、好ましくは50～400nm、更に好ましくは100～300nmに分散したものが使用できる。分散方法としては、通常のプロペラ攪拌、タービン型攪拌、ホモキサー型攪拌等で気相法シリカとカチオン性化合物及び分散媒を予備混合し、次にボールミル、ビーズミル、サンドグライNDER等のメディアミル、高圧ホモジナイザー、超高压ホモジナイザー等の圧力式分散機、超音波分散機、及び薄膜旋回型分散機等を使用して分散を行うことが好ましい。尚、ここでいう気相法シリカの平均二次粒子径とは、希薄分散液をレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定して得られる。

【0034】

本発明において第一のインク受理層で使用される湿式法シリカは、製造方法によって沈降法シリカ、ゲル法シリカに分類される。沈降法シリカは珪酸ソーダと硫酸をアルカリ条件で反応させて製造され、粒子成長したシリカ粒子が凝集・沈降し、その後濾過、水洗、乾燥、粉碎・分級の行程を経て製品化される。沈降法シリカとしては、例えば日本シリカ(株)からニップシールとして、(株)トクヤマからトクシールとして市販されている。ゲル法シリカは珪酸ソーダと硫酸を酸性条件下で反応させて製造する。熟成中に微小粒子は溶解し、他の一次粒子どうしを結合するように再析出するため、明確な一次粒子は消失し、内部空隙構造を有する比較的硬い凝集粒子を形成する。例えば、日本シリカ(株)か

らニップゲルとして、グレースジャパン（株）からサイロイド、サイロジェットとして市販されている。

【0035】

本発明では、平均二次粒子径500nm以下に粉碎した湿式法シリカが使用される。本発明に用いられる湿式法シリカ粒子としては、平均一次粒子径50nm以下、好ましくは3～40nmであり、且つ平均凝集粒子径が5～50 μ mである湿式法シリカ粒子が好ましく、これをカチオン性化合物の存在下で平均二次粒子径500nm以下、好ましくは50～400nm程度まで微粉碎した湿式法シリカ微粒子を使用する。ここでいう粉碎された湿式法シリカの平均二次粒子径とは、希薄分散液をレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定して得られる。

【0036】

通常の方法で製造された湿式法シリカは、1 μ m以上の平均凝集粒子径を有するため、これを微粉碎して使用する。粉碎方法としては、水性媒体中に分散したシリカを機械的に粉碎する湿式分散法が好ましく使用できる。この際、分散液の初期粘度上昇が抑制され、高濃度分散が可能となり、粉碎・分散効率が上昇してより微粒子に粉碎することができることから、吸油量が210ml/100g以下、平均凝集粒子径5 μ m以上の沈降法シリカを使用することが好ましい。高濃度分散液を使用することによって、記録用紙の生産性も向上する。吸油量は、JIS K-5101の記載に基づき測定される。

【0037】

本発明の平均二次粒子径が500nm以下の湿式法シリカ微粒子を得る具体的な方法としては、まず水中でシリカ粒子とカチオン性化合物を混合（添加はどちらが先であっても、また同時でも良い）しても良く、又それぞれの分散液あるいは水溶液を混合しても良く、のこぎり歯状ブレード型分散機、プロペラ羽根型分散機、またはローターステーター型分散機等の分散装置の少なくとも1つを用いて予備分散液を得る。必要であれば更に適度の低沸点溶剤等を添加してもよい。シリカ予備分散物の固形分濃度は高いほうが好ましいが、あまり高濃度になると分散不可能となるため、好ましい範囲としては15～40質量%、より好ましくは20～35質量%である。次に、より強い機械的手段を与えることによって、平均二次粒子径が500nm以下の湿式法シリカ微粒子分散液が得られる。機械的手段としては公知の方法が採用でき、例えばボールミル、ビーズミル、サンドグラインダー等のメディアミル、高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザー等の圧力式分散機、超音波分散機、及び薄膜旋回型分散機等を使用することができる。

【0038】

上記気相法シリカ及び湿式法シリカの分散に使用するカチオン性化合物としては、カチオン性ポリマーまたは水溶性金属化合物を使用できる。カチオン性ポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリアリルアミン、アルキルアミン重合物、特開昭59-20696号、同昭59-33176号、同昭59-33177号、同昭59-155088号、同昭60-11389号、同昭60-49990号、同昭60-83882号、同昭60-109894号、同昭62-198493号、同昭63-49478号、同昭63-115780号、同昭63-280681号、同平1-40371号、同平6-234268号、同平7-125411号、同平10-193776号公報等に記載された1～3級アミノ基、4級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。特に、カチオン性ポリマーとしてジアリルアミン誘導体が好ましく用いられる。分散性および分散液粘度の面で、これらのカチオンポリマーの分子量は、2,000～10万程度が好ましく、特に2,000～3万程度が好ましい。

【0039】

水溶性金属化合物としては、例えば水溶性の多価金属塩が挙げられ、中でもアルミニウムもしくは周期律表4A族金属（例えばジルコニウム、チタン）からなる化合物が好ましい。特に好ましくは水溶性アルミニウム化合物である。水溶性アルミニウム化合物としては、例えば無機塩としては塩化アルミニウムまたはその水和物、硫酸アルミニウムまたはその水和物、アンモニウムミョウバン等が知られている。さらに、無機系の含アルミニウ

ムカチオンポリマーである塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物が知られており、好ましく用いられる。

【0040】

本発明における第二のインク受理層は、無機超微粒子としてアルミナ水和物を含有する。アルミナ水和物を用いると、より高い表面光沢および印字部光沢が得られ、顔料インクの発色も良好となる。

【0041】

本発明に用いられるアルミナ水和物は、下記の一般式により表すことができる。 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ アルミナ水和物は組成や結晶形態の違いにより、ジブサイト、バイアライト、ノルストランダイト、ペーマイト、ペーマイトゲル（擬ペーマイト）、ジアスポア、無定形非晶質等に分類される。中でも、上記の式中、 n の値が1である場合はペーマイト構造のアルミナ水和物を表し、 n が1を越え3未満である場合は擬ペーマイト構造のアルミナ水和物を表し、 n が3以上では非晶質構造のアルミナ水和物を表す。特に、本発明に好ましいアルミナ水和物は、少なくとも n が1を越え3未満の擬ペーマイト構造のアルミナ水和物である。

【0042】

また、アルミナ水和物の分散液を安定化させるために、通常は種々の酸類が分散液に添加される。このような酸類としては、硝酸、塩酸、臭化水素酸、酢酸、蟻酸、塩化第二鉄、塩化アルミニウム等を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0043】

本発明に用いられるアルミナ水和物の形状は、平板状、繊維状、針状、球状、棒状等のいずれでもよく、インク吸収性の観点から好ましい形状は平板状である。平板状のアルミナ水和物は、平均アスペクト比3～8であり、好ましくは平均アスペクト比が3～6である。アスペクト比は、粒子の「厚さ」に対する「直径」の比で表される。ここで粒子の直径とは、アルミナ水和物を電子顕微鏡で観察したときの粒子の投影面積に等しい円の直径を表す。

【0044】

本発明に用いられるアルミナ水和物は、アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミニウム塩のアルカリによる中和、アルミン酸塩の加水分解等公知の方法によって製造することができる。また、アルミナ水和物の粒子径、細孔径、細孔容積、比表面積等の物性は、析出温度、熟成温度、熟成時間、液のpH、液の濃度、共存化合物等の条件によって制御することができる。

【0045】

アルコキシドからアルミナ水和物を得る方法としては、特開昭57-88074号公報、同62-56321号公報、特開平4-275917号公報、同6-64918号公報、同7-10535号公報、同7-267633号公報、米国特許第2,656,321号明細書等にアルミニウムアルコキシドを加水分解する方法として開示されている。これらのアルミニウムアルコキシドとしてはイソプロポキシド、2-ブトキシド等が挙げられる。

【0046】

本発明で使用するアルミナ水和物において平均一次粒子径が3nm～25nmのアルミナ水和物が好ましい。特に好ましい平均一次粒子径は5nm～20nmのものである。またこれらが凝集した二次粒子径としては、50nm～200nmにするのが好ましい。

【0047】

本発明において、第一のインク受理層で使用される気相法シリカまたは湿式法シリカのBET法による比表面積は、第二のインク受理層で使用されるアルミナ水和物のBET法による比表面積よりも小さいことが好ましい。こうした構成とすることで、第一のインク受理層の塗層の上に第二のインク受理層を設けた際に、塗層のひび割れの発生がよりいっそう抑制され、良好な顔料インクの発色が得やすくなる。おそらく、第一のインク受理層

で使用される気相法シリカあるいは湿式シリカのBET法による比表面積が、第二のインク受理層で使用されるアルミナ水和物のBET法による比表面積よりも小さいため、第一のインク受理層への第二のインク受理層中のバインダー成分等の落ち込みが少なくなり、インク吸収性への悪影響がほとんどなく、該インク受理層の塗層のひび割れが発生しにくくなるものと推定される。

【0048】

本発明において、前記した第一のインク受理層は、気相法シリカ及び平均二次粒子径が500nm以下になるまで粉碎された湿式法シリカを、それぞれ単独で用いてもよいし併用してもよいが、前記気相法シリカまたは粉碎された湿式法シリカの第一のインク受理層における含有比率（併用した場合は合計の含有比率）は、第一のインク受理層中の全固形分に対して50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、特に80質量%以上が好ましい。また、第二のインク受理層中におけるアルミナ水和物の含有比率は、第二のインク受理層中の全固形分に対して50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、特に80質量%以上が好ましい。本発明において、第一及び第二のインク受理層は、本発明の効果を損ねない範囲で、上記した微粒子以外の無機または有機の微粒子を含有することができる。例えば、前述した顔料層で例示した無機あるいは有機の顔料、平均二次粒子径が500nm以下の無機超微粒子、例えば、特開平8-72387公報などに記載されている気相法アルミナ、特開昭60-219083号公報、同61-19389号公報、同61-188183号公報、同63-178074号公報、特開平5-51470号公報などに記載されているようなコロイダルシリカ、特公平4-19037号公報、特開昭62-286787号公報に記載されているようなシリカ／アルミナハイブリッドゾル、その他にも、ヘクタイト、モンモリロナイトなどのスメクタイト粘土（特開平7-81210号公報）、ジルコニアゾル、クロミアゾル、イットリアゾル、セリアゾル、酸化鉄ゾル、ジルコンゾル、酸化アルミニウムゾル、酸化アンチモンゾルなどを代表的なものとして挙げることができる。

【0049】

本発明の各インク受理層には、皮膜としての特性を維持し、透明性が高くインクの浸透性が高い親水性バインダーが用いられる。親水性バインダーとしては、例えば、酸化澱粉、エーテル化澱粉、リン酸エステル化澱粉などの澱粉誘導体；メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体；ポリビニルアルコール、またはシラノール変性ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール誘導体；カゼイン、ゼラチンおよびそれらの変性物、大豆蛋白、プルラン、アラビアゴム、カラヤゴム、アルブミン等の天然高分子樹脂またはこれらの誘導体、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等のビニルポリマー、アルギン酸、ポリエチレンイミン、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、無水マレイン酸またはその共重合体等が挙げられ、単独あるいは併用して用いることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。接着力、成膜性等の点から、ポリビニルアルコール、またはシラノール変性ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール誘導体が好ましい。塗液粘度の調整、および成膜性等の点で、ポリビニルアルコールの中でも特に好ましいのは、ケン化度が80%以上のポリビニルアルコールであり、さらに好ましくはケン化度が88%以上96%未満のポリビニルアルコールである。平均重合度は2000以上が好ましく、特に好ましく3000以上である。

【0050】

これらの親水性バインダーの配合量は、塗層のひび割れ、インク吸収性の点で、第一のインク受理層では、全乾燥固形分比率で、8～25質量%であることが好ましく、10～20質量%であることが特に好ましい。また、第二のインク受理層では、全乾燥固形分比率で、3～15質量%であることが好ましく、4～10質量%であることが特に好ましい。

【0051】

本発明におけるインク受理層の少なくとも1層がさらにホウ酸またはホウ酸塩を含有す

ると、インク受理層のひび割れがよりいっそう発生しにくくなるため好ましい。各インク受理層がホウ酸またはホウ酸塩を含有すると特に好ましい。本発明において用いられるホウ酸としては、オルトホウ酸だけでなくメタホウ酸、次ホウ酸等が使用できる。ホウ酸塩はこれらの可溶性塩が好ましく、具体的には、 $\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4BO_2 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0052】

ホウ酸またはホウ酸塩の添加量は、塗液粘度の調整、塗層のひび割れ等の点で、 H_3BO_3 換算で、親水性バインダーの乾燥固形分に対して1～1.5質量%、好ましくは3～10質量%である。

【0053】

本発明におけるインク受理層は、顔料インクおよび染料インクの定着性、耐水性を高める目的で、さらにカチオン性化合物を含有することもできる。カチオン性化合物としては、前記気相法シリカ及び湿式法シリカの分散に使用するカチオン性化合物として例示した化合物が使用可能である。これらのうち、塩基性ポリ水酸化アルミニウムを使用すると、塗層のひび割れが発生しにくく、顔料インクの発色が良好となり好ましい。塩基性ポリ水酸化アルミニウムは、インク受理層の少なくとも1層中に含有されていると好ましいが、顔料インクあるいは染料インクをインク受理層の表面に定着させるという点で、第二のインク受理層に含有させるのが特に好ましい。

【0054】

塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物とは、主成分が下記の一般式1、2又は3で示され、例えば $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$ 、 $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$ 、 $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}]^{5+}$ 、 $[\text{Al}_{21}(\text{OH})_{60}]^{3+}$ 、等のような塩基性で高分子の多核縮合イオンを安定に含んでいる水溶性のポリ水酸化アルミニウムである。

【0055】



【0056】

これらのものは多木化学(株)よりポリ塩化アルミニウム(PAC)の名で水処理剤として、浅田化学(株)よりポリ水酸化アルミニウム(Paho)の名で、また、(株)理研グリーンよりピュラケムWTの名で、また他のメーカーからも同様の目的を持って上市されており、各種グレードの物が容易に入手できる。

【0057】

本発明において、塩基性ポリ水酸化アルミニウムのインク受理層中の含有量は、 $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.2 \text{ g/m}^2 \sim 3 \text{ g/m}^2$ である。

【0058】

更に、本発明の顔料層およびインク受理層には、その他の添加剤として、カチオン系染料定着剤、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、粘度安定剤、pH調整剤、界面活性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、レベリング剤、防腐剤、防バイ剤、耐水化剤、湿潤紙力増強剤、乾燥紙力増強剤などを適宜添加することもできる。

【0059】

本発明において、各インク受理層の乾燥塗工量は特に限定されるものではないが、インク吸収性、塗層のひび割れの点で、各インク受理層の乾燥塗工量の範囲は $3 \sim 16 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $5 \sim 12 \text{ g/m}^2$ である。

【0060】

本発明において顔料層およびインク受理層を設ける際に、塗工する方法は、特に限定されず、公知の塗工方法を用いることができる。例えば、エアナイフコーター、カーテンコーター、スライドリップコーター、ダイコーター、ブレードコーター、ゲートロールコ

ーター、バーコーター、ロッドコーター、ロールコーター、ビルブレードコーター、ショートデルブレードコーター、サイズプレスなどの各種装置により塗工することができる。

【0061】

本発明において、塗液塗工後に乾燥する方法は、特に限定されず、公知の乾燥方法を用いることができる。

【0062】

本発明において、各インク受理層を塗工、乾燥後、平坦化をコントロールしたり表面光沢をさらに高めたりする目的で、カレンダー処理により、平滑化しても良い。その際のカレンダー処理装置としては、グロスカレンダー、スーパーカレンダー、ソフトカレンダーなどが挙げられる。また、公知のキャストコート法を用いて光沢面を形成することができる。

【0063】

本発明のインクジェット記録材料の J I S - P 8 1 4 2 で測定される 75 度鏡面光沢度は 55% 以上 80% 以下であることが好ましい。より好ましくは、60% 以上 80% 以下、特に好ましくは 65% 以上 80% 以下である。本発明の構成とすることで、光沢の高いインクジェット記録材料とすることが可能となるのである。

【実施例】

【0064】

以下に本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。また、実施例に於いて示す「部」および「%」は特に明示しない限り質量部および質量%を示す。

【0065】

(実施例 1)

下記支持体 1 の上に、顔料層塗液 1 を乾燥塗工量が 7 g/m^2 となるように、エアークナイフコーターで塗工、乾燥した。顔料層塗工後のシートの J I S P 8 1 1 7 で規定される透気度は 120 秒であった。こうして得た顔料層上に、第一のインク受理層として、インク受理層塗液 1 を乾燥塗工量が 7 g/m^2 になるようにエアークナイフコーターで塗工、乾燥した。次いでそのインク受理層の上に、第二のインク受理層として、インク受理層塗液 7 を乾燥塗工量が 8 g/m^2 になるようにエアークナイフコーターで塗工、乾燥して、本発明のインクジェット記録材料を作製した。

<支持体 1>

濾水度 450 ml CSF の L B K P 70 部、濾水度 450 ml CSF の N B K P 30 部から成る木材パルプ 100 部に、軽質炭酸カルシウム/重質炭酸カルシウム/タルクの比率が 30/35/35 の顔料 5 部、市販アルキルケテンダイマー 0.1 部、市販カチオン系アクリルアミド 0.03 部、市販カチオン化澱粉 1.0 部、硫酸バンド 0.5 部を調製後、長網抄紙機を用いて坪量 105 g/m^2 で抄造し支持体 1 を得た。

<顔料層塗液 1>

合成非晶質シリカ（平均二次粒子径 $2.3 \mu\text{m}$ ）100 部をホモジナイザーを用いて水 400 部に分散し、これに 10% ポリビニルアルコール（完全鹸化、重合度 1700）水溶液 250 部、50% エチレン-酢酸ビニル共重合体ラテックス 30 部、界面活性剤 0.3 部、水を混合し、固形分濃度 18.0% の顔料層塗液 1 を調製した。

<インク受理層塗液 1>

水 400 部に、50% ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー（分子量 9,000）8 部、気相法シリカ（平均一次粒子径 20 nm、BET 法による比表面積 $90 \text{ m}^2/\text{g}$ ）100 部を添加し、のこぎり歯状ブレード型分散機を使用して予備分散液を作製した。得られた予備分散液を高圧ホモジナイザーで処理して、20.5% のシリカ分散液を得た。こうして得たシリカ分散液 500 部、4% ホウ酸水溶液 20 部、8% ポリビニルアルコール（ケン化度 88%、平均重合度 3500）250 部、界面活性剤 0.3 部、水 54 部を混合し、固形分濃度 15.0% のインク受理層塗液 1 を調製した。なお、レ

レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定して得られた気相法シリカ微粒子の平均二次粒子径は500nmであった。

＜インク受理層塗液7＞

水400部に、60%硝酸2部、擬ベーマイト構造を有するアルミナ水和物（平均一次粒子径15nm、BET法による比表面積160m²/g）100部を添加し、のこぎり歯状ブレード型分散機を使用して、20.2%のアルミナ水和物分散液を作製した。こうして得たアルミナ水和物分散液500部、4%ホウ酸水溶液10部、8%ポリビニルアルコール（ケン化度88%、平均重合度3500）100部、25%塩基性ポリ水酸化アルミニウム水溶液40部、界面活性剤0.3部、水54部を混合し、固形分濃度17.0%のインク受理層塗液7を調製した。なお、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定して得られたアルミナ水和物微粒子の平均二次粒子径は150nmであった。

【0066】

（実施例2）

顔料層として顔料層塗液2を用いた以外は、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録材料を作製した。なお、顔料層塗工後のシートのJIS P8117で規定される透気度は150秒であった。

＜顔料層塗液2＞

顔料層塗液1において、顔料を合成非晶質シリカ（平均二次粒子径1.2μm）に変更する以外は顔料層塗液1と同様にして調製した。

【0067】

（実施例3）

顔料層として顔料層塗液3を用いた以外は、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録材料を作製した。なお、顔料層塗工後のシートのJIS P8117で規定される透気度は80秒であった。

＜顔料層塗液3＞

顔料層塗液1において、顔料を合成非晶質シリカ（平均二次粒子径4.3μm）に変更する以外は顔料層塗液1と同様にして調製した。

【0068】

（実施例4）

顔料層として顔料層塗液4を用いた以外は、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録材料を作製した。なお、顔料層塗工後のシートのJIS P8117で規定される透気度は270秒であった。

＜顔料層塗液4＞

軽質炭酸カルシウム（平均二次粒子径2.5μm）100部をホモジナイザーを用いて水100部に分散し、48%スチレンーブタジエン共重合体ラテックス42部、8%酸化澱粉水溶液50部、界面活性剤0.3部を混合し、固形分濃度42.5%の顔料層塗液4を調製した。

【0069】

（実施例5）

第一のインク受理層としてインク受理層塗液2を用いた以外は、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録材料を作製した。

＜インク受理層塗液2＞

インク受理層塗液1の気相法シリカを、平均一次粒子径16nm、BET法による比表面積130m²/gの気相法シリカに変更した以外は、インク受理層塗液1と同様にして、インク受理層塗液2を調製した。なお、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定して得られた気相法シリカ微粒子の平均二次粒子径は400nmであった。

【0070】

（実施例6）

第一のインク受理層としてインク受理層塗液3を用いた以外は、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録材料を作製した。

<インク受理層塗液 3>

インク受理層塗液 1 の気相法シリカを、平均一次粒子径 30 nm、BET 法による比表面積 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ の気相法シリカに変更した以外は、インク受理層塗液 1 と同様にして、インク受理層塗液 3 を調製した。なお、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置で測定して得られた気相法シリカ微粒子の平均二次粒子径は 550 nm であった。

【0071】

(実施例 7)

第一のインク受理層としてインク受理層塗液 4 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして本発明のインクジェット記録材料を作製した。

<インク受理層塗液 4>

インク受理層塗液 1 の気相法シリカを、平均一次粒子径 12 nm、BET 法による比表面積 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ の気相法シリカに変更した以外は、インク受理層塗液 1 と同様にして、インク受理層塗液 4 を調製した。なお、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置で測定して得られた気相法シリカ微粒子の平均二次粒子径は 350 nm であった。

【0072】

(実施例 8)

第一のインク受理層としてインク受理層塗液 5 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして本発明のインクジェット記録材料を作製した。

<インク受理層塗液 5>

インク受理層塗液 1 において、ホウ酸を使用しない以外はインク受理層塗液 1 と同様にして、インク受理層塗液 5 を調製した。

【0073】

(実施例 9)

第一のインク受理層としてインク受理層塗液 6 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして本発明のインクジェット記録材料を作製した。

【0074】

<インク受理層塗液 6>

水 240 部に、50%ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー（分子量 9,000）8部、沈降法シリカ（BET 法による比表面積 $130 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均一次粒子径 16 nm、平均凝集粒子径 $6 \mu\text{m}$ ）100部を添加し、のこぎり歯状ブレード型分散機を使用して予備分散液を作製した。得られた予備分散液をビーズミルで処理して、固形分濃度 29.9% のシリカ分散液を得た。こうして得たシリカ分散液 335部、4%ホウ酸水溶液 20部、8%ポリビニルアルコール（ケン化度 88%、平均重合度 3500）250部、界面活性剤 0.3部、水 203部を混合し、固形分濃度 15.0% のインク受理層塗液 6 を調製した。なお、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置で測定して得られたシリカ微粒子の平均二次粒子径は 400 nm であった。

【0075】

(実施例 10)

第二のインク受理層としてインク受理層塗液 8 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして本発明のインクジェット記録材料を作製した。

<インク受理層塗液 8>

インク受理層塗液 7 において、ホウ酸を使用しない以外はインク受理層塗液 7 と同様にして、インク受理層塗液 8 を調製した。

【0076】

(実施例 11)

実施例 1 において、第二のインク受理層を塗工、乾燥後、ソフトカレンダー処理を行った以外は、実施例 1 と同様にして本発明のインクジェット記録材料を作製した。

【0077】

(比較例 1)

上記で作製した支持体 1 の上に、第一のインク受理層として実施例 1 のインク受理層塗

液1を乾燥塗工量が 11 g/m^2 になるようにエアナイフコーターで塗工、乾燥した。次いでそのインク受理層の上に、第二のインク受理層として実施例1のインク受理層塗液7を乾燥塗工量が 11 g/m^2 になるようにエアナイフコーターで塗工、乾燥して、インクジェット記録材料を作製した。

【0078】

(比較例2)

顔料層として顔料層塗液5を用いた以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録材料を作製した。なお、顔料層塗工後のシートのJIS P8117で規定される透気度は180秒であった。

<顔料層塗液5>

顔料層塗液1において、顔料を合成非晶質シリカ(平均二次粒子径 $0.8\text{ }\mu\text{m}$)に変更する以外は顔料層塗液1と同様にして調製した。

【0079】

(比較例3)

顔料層として顔料層塗液6を用いた以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録材料を作製した。なお、顔料層塗工後のシートのJIS P8117で規定される透気度は60秒であった。

<顔料層塗液6>

顔料層塗液1において、顔料を合成非晶質シリカ(平均二次粒子径 $6.0\text{ }\mu\text{m}$)に変更する以外は顔料層塗液1と同様にして調製した。

【0080】

(比較例4)

支持体として下記支持体2を用いた以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録材料を作製した。

<支持体2>

LBKP50部とNBSP50部の混合物を濾水度300mlになるまで叩解し、パルプスラリーを調製した。これにサイズ剤としてアルキルケテンダイマーを対パルプ0.5%、紙力増強剤としてポリアクリルアミドを対パルプ1.0質量%、カチオン化澱粉を対パルプ2.0%、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂を対パルプ0.5%添加し、水で希釈して1%スラリーとした。このスラリーを長網抄紙機で坪量 170 g/m^2 になるように抄造し、紙基体を作製し、さらに紙基体の表面(顔料層及びインク受理層が設けられる側)に、密度 0.918 g/cm^3 の低密度ポリエチレン100%の樹脂に対して、5%の割合でアナターゼ型チタンを均一に分散したポリエチレン樹脂組成物を 320°C で熔融し、 200 m/分 で $20\text{ }\mu\text{m}$ の厚さになるように押し出しコーティングし、微粗面化処理したクーリングロールを用いて光沢度60%の樹脂被覆し、透気性のない支持体2を作製した。

【0081】

(比較例5)

第一のインク受理層としてインク受理層塗液7を用い、第二のインク受理層としてインク受理層1を用いた以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録材料を作製した。

【0082】

(比較例6)

第一のインク受理層としてインク受理層塗液1を用い、第二のインク受理層としてインク受理層塗液2を用いた以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録材料を作製した。

【0083】

(比較例7)

第一のインク受理層、第二のインク受理層ともに、インク受理層塗液7を用いた以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録材料を作製した。

【0084】

(比較例 8)

上記で作製した支持体 1 の上に、顔料層塗液 1 を乾燥塗工量が 7 g/m^2 となるように、エアナイフコーターで塗工、乾燥した。こうして得た顔料層上に、インク受理層として、インク受理層塗液 7 を乾燥塗工量が 15 g/m^2 になるようにエアナイフコーターで塗工、乾燥してインクジェット記録材料を作製した。

【0085】

(比較例 9)

比較例 8 において、インク受理層の乾燥塗工量を 8 g/m^2 とした以外は比較例 8 と同様にしてインクジェット記録材料を作製した。

【0086】

<インクジェット記録材料の光沢>

上記のようにして作製したインクジェット記録材料について、インク受理層面の JIS P 8142 で規定される 75 度鏡面光沢度を測定した。結果を表 1 に示した。

【0087】

<塗層表面のひび割れ>

上記のようにして作製したインクジェット記録材料について、第一のインク受理層を設けた状態、第二のインク受理層を設けた状態につき、塗層表面のひび割れを観察した。各シートのインク受理層塗工面に、セイコーエプソン株式会社製 MC-10000 (顔料インク使用、プリンタ設定: MC 光沢用紙、きれい) を用いて、黒のベタ印字を行った。塗層表面のひび割れは、印字部を光学顕微鏡で観察し、下記の基準により 1~5 の数値で評価した。3 以上であれば実用上問題ないレベルである。結果を表 1 に示した。

5: 全くひび割れが認められない。

4: 小さいひび割れが少し認められる。

3: やや大きめのひび割れがあるものの、肉眼では認識できない。

2: 大きいひびがあり、よく見ると肉眼で認識できる。

1: 肉眼ではっきり認識できる。

【0088】

<印字特性>

上記のようにして作製したインクジェット記録材料に、セイコーエプソン株式会社製 MC-10000 (顔料インク使用、プリンタ設定: MC 光沢用紙、きれい) を用いて、黒、シアン、マゼンタ、イエロー各色のベタ印字を行い、画像濃度、インク吸収性の評価を行った。黒の画像濃度について、濃度計 (マクベス RD918) を用いて測定した。また、印字部のインク吸収性は目視により評価した。インク吸収性は、下記基準により 1~5 の数値で評価した。3 以上であれば実用上問題ないレベルである。結果を表 1 に示した。

5: 各色の境界部のにじみが全くなく、各インクで均一な発色が得られている。

4: 境界部がやや不明瞭となっているが、各インクで均一な発色が得られている。

3: 境界部のにじみが見られるものの、各インクで均一な発色が得られている。

2: 境界部のにじみが明確に見られ、一部のインクで発色が不均一になっている。

1: インクが溢れ、吸収性に劣る。

【0089】

【表 1】

| 実施例／ 比較例 | 光沢度 (%) | ひび割れ | | 吸 収 | 画 像 濃 度 |
|-------------|------------|------------|------------|-----|------------|
| | | 第一の 塗工層 | 第二の 塗工層 | | |
| 実施例 1 | 72 | 5 | 5 | 5 | 2.17 |
| 実施例 2 | 73 | 5 | 5 | 5 | 2.17 |
| 実施例 3 | 70 | 4 | 4 | 5 | 2.14 |
| 実施例 4 | 73 | 5 | 5 | 4 | 2.15 |
| 実施例 5 | 72 | 5 | 5 | 5 | 2.15 |
| 実施例 6 | 71 | 5 | 5 | 5 | 2.14 |
| 実施例 7 | 69 | 4 | 3 | 4 | 2.10 |
| 実施例 8 | 68 | 4 | 3 | 4 | 2.07 |
| 実施例 9 | 67 | 4 | 3 | 4 | 2.08 |
| 実施例 10 | 70 | 5 | 3 | 4 | 2.07 |
| 実施例 11 | 79 | 5 | 5 | 4 | 2.19 |
| 比較例 1 | 63 | 2 | 1 | 3 | 1.85 |
| 比較例 2 | 70 | 3 | 2 | 2 | 1.88 |
| 比較例 3 | 65 | 2 | 1 | 3 | 1.86 |
| 比較例 4 | 66 | 4 | 1 | 1 | 1.83 |
| 比較例 5 | 50 | 4 | 2 | 3 | 1.90 |
| 比較例 6 | 48 | 5 | 4 | 4 | 1.95 |
| 比較例 7 | 72 | 4 | 3 | 2 | 1.93 |
| 比較例 8 | 54 | 1 | - | 2 | 1.86 |
| 比較例 9 | 52 | 4 | - | 1 | 1.88 |

【0090】

本発明のように、透気性紙支持体、平均二次粒子径 $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下の顔料を含有する顔料層、気相法シリカまたは平均二次粒子径が 500nm 以下になるまで粉碎された湿式法シリカを含有する第一のインク受理層、アルミナ水和物を含有する第二のインク受理層を順次積層することで、インク受理層表面にひび割れを生じさせずに、表面の光沢感が高く、顔料インクの高い吸収性と発色性を兼ね備えたインクジェット記録材料とすることが可能となる。実施例 5 と 9 の比較より、第一のインク受理層で使用する無機超微粒子が気相法シリカであると、インク受理層表面のひび割れがなく、表面の光沢感、顔料インクの吸収性と発色性の点で好ましい。また、実施例 1、5 ～ 7 の比較より、気相法シリカの BET 法による比表面積が、アルミナ水和物の BET 法による比表面積よりも小さい実施例 1、5、6 は、インク受理層表面のひび割れがなく、表面の光沢感、顔料インクの吸収性と発色性が高く、好ましい。実施例 1、8、10 の比較より、インク受理層がホウ酸またはホウ酸塩を含有すると、塗層のひび割れ、画像の発色が良好となり好ましい。

【0091】

一方、顔料層を設けていない比較例 1、顔料層の顔料として平均二次粒子径が $1\mu\text{m}$ より小さい顔料を用いた比較例 2、顔料層の顔料として平均二次粒子径が $5\mu\text{m}$ より大きい顔料を用いた比較例 3 は、インク受理層にひび割れが発生、顔料インクの発色が低下する。透気性のない支持体を用いた比較例 4 は、第二のインク受理層を設けた際に、第一のインク受理層中の空気が支持体を通して抜けず、第二のインク受理層塗工面を通して抜けるため、インク受理層表面に泡抜け欠点が発生し、その影響による塗層のひび割れが発生した。また、インク吸収性も不足する。第一のインク受理層にアルミナ水和物、第二のインク受理層に気相法シリカを用いた比較例 5、第一、第二のインク受理層ともに気相法シリカを用いた比較例 6 は、表面光沢が低い。第一、第二のインク受理層ともにアルミナ水和物を用いた比較例 7 は、表面光沢が高いもののインク吸収性が低い。比較例 8 のように、インク受理層 1 層でインク吸収性を持たせるべく、 $15\text{g}/\text{m}^2$ といった乾燥塗工量を設けた場合には、塗層のひび割れが発生し、画像の発色も低下する。また、比較例 9 のよう

に、インク受理層 1 層で、 8 g/m^2 程度の乾燥塗工量では、塗層のひび割れは発生しないものの、インク吸収性が不足する。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 インク受理層表面にひび割れを生じさせずに、表面の光沢感が高く、顔料インクの高い吸収性と発色性を兼ね備えたインクジェット記録材料を提供すること。

【解決手段】 透気性紙支持体の少なくとも一方の面に、平均二次粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下の顔料を含有する顔料層、気相法シリカおよび／または平均二次粒子径が $500\ \text{nm}$ 以下になるまで粉碎された湿式法シリカを含有する第一のインク受理層、アルミナ水和物を含有する第二のインク受理層を順次積層する。気相法シリカまたは湿式法シリカの BET 法による比表面積が、アルミナ水和物の BET 法による比表面積よりも小さいと好ましい。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 9 4 4 3 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 9 8 0]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 1 1 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号

氏 名

三菱製紙株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/012112

International filing date: 24 August 2004 (24.08.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-394439
Filing date: 25 November 2003 (25.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse